

## ⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-124597

⑬ Int. Cl. 4  
 C 25 D 7/00  
 H 01 B 1/02  
 5/02

識別記号 庁内整理番号  
 H-7325-4K  
 Z-8222-5E  
 A-7227-5E 審査請求 未請求 発明の数 1 (全 5 頁)

## ⑭ 発明の名称 銀被覆電気材料

⑮ 特 願 昭59-245798  
 ⑯ 出 願 昭59(1984)11月20日

⑰ 発明者 志賀 章二 日光市清瀧町500番地 古河電気工業株式会社日光電気精銅所内  
 ⑱ 発明者 須田 英男 日光市清瀧町500番地 古河電気工業株式会社日光電気精銅所内  
 ⑲ 発明者 柴田 宣行 日光市清瀧町500番地 古河電気工業株式会社日光電気精銅所内  
 ⑳ 出願人 古河電気工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号  
 ㉑ 代理人 井理士 笠浦 清

## 明細書

1. 発明の名称  
銀被覆電気材料

## 2. 特許請求の範囲

表面から厚さ 0.05 μ 以上の表層が Ni, Co 又はこれらの合金からなる基材上に、 Ag 又は Ag 合金を部分被覆し、露出する基材表面と部分被覆した Ag 又は Ag 合金層上に、 In, Zn, Sn, Pb 又はこれらの合金を 0.01 ~ 1.0 μ の厚さに被覆したことを特徴とする銀被覆電気材料。

3. 発明の詳細な説明  
(産業上の利用分野)

本発明はスイッチ、リレー、コネクターなどの電気接点や半導体リードフレーム、回路導体等に用いられる銀被覆電気材料に関し、特に貴金属である Ag を節約するも優れた性能を示す電気材料を提供するものである。

(従来の技術)

貴金属である Ag は高い導電性と優れた耐食性を示すため、Cu, Fe, Al, Ni 又はこれらの合金からなる基材上に被覆し、電気、電子部品に多用されている。例えばスイッチ等の接点では、りん青銅、Cu-Ba 合金、黄銅等の Cu 系基材又はステンレス基材に Ag を被覆したものが用いられ、半導体用リードフレームでは、Fe, Ni, Cu 又はこれらの合金からなる基材を成型したリードフレームの半導体素子を搭載するタブ部やワイヤーボンドするインナーリード部に Ag を 1 ~ 5 μ の厚さに被覆している。被覆する Ag としては、純 Ag の他に Ag-Cu, Ag-Zn, Ag-Al, Ag-Pb, Ag-Se 等の合金が用いられ、被覆にはメッキ、PVD、圧延クラッド、溶接等種々の方法を用い、基材上に所望の厚さに被覆している。

Ag の被覆は良好な電気的接続と、これを維持させることにあり、通常は基材を所定形状に成形した後、その全面又は所定部分に Ag を被

覆したり、板や条の全面又はストライプ状に Ag を被覆しているが、多くの場合は全面 Ag 被覆が用いられている。しかしそイッチ接点やコネクターとしての Ag 被覆の必要性は接点部に限られ、他端部は半田付けや機械的圧着などの端子となり、またリードフレームにおいても Ag 被覆の必要性はインナーリード部に限られ、アウターリード部は半田付け端子となるところから、Ag を節約するため端子部等への Ag 被覆を止める要求が強い。例えば第4図(イ)、(ロ)に示すように板条の基材(1')の一部長手方向に Ag をストライプ状に被覆して、Ag 層(3')を形成し、該 Ag 被覆部を接点に使用し、Ag 被覆のない部分を端子に使用することが試みられている。

しかしながら基材である Cu 系合金やステンレス等は腐食し易く、半田付けや圧着による接合に重大な障害となり易い。このため第5図(イ)、(ロ)に示すように板条の基材(1')の全面に Ni 又は Ni 合金を被覆してその表面

金属上に、In、Zn、Sn、Pd 又はこれ等の合金を 0.01 ~ 1.0μ の厚さに被覆したことと特徴とするものである。

即ち本発明材料は第1図(イ)、(ロ)に示すように表面から厚さ 0.05 μ 以上の表層(2)が Ni、Co 又はこれらの合金からなる基材(1)、例えば Ni、Co 又はこれらの合金からなる板条素材を基材(1)とするか、或いは Cu、Cu 合金、ステンレス等からなる板条素材を基材(1)とし、その表面に Ni、Co 又はこれらの合金を 0.05 μ 以上の厚さに被覆して表層(2)を形成する。このような基材(1)の表層(2)上の一部に Ag 又は Ag 合金を所望の厚さに被覆して Ag 層(3)を形成し、更に露出する表層(2)と被覆した Ag 層(3)上に、In、Sn、Zn、Pd 又はこれらの合金を 0.01 ~ 1μ の厚さに被覆して最外層(4)を形成したものである。当該最外層は必要に応じて表層(2)の必ずしも全面でなくともよい。

Ni、Co 又はこれらの合金としては、Ni、

(2')を形成し、その一部長手方向に Ag をストライプ状に被覆して Ag 層(2')を形成することが行なわれている。

#### (発明が解決しようとする問題)

Ni は一般に耐食性であるが、表面に薄い強固な酸化膜を速やかに発生するため、半田付けなどではこれを除去しなければならず、活性度の高い、即ち腐食性の強いフラックスが必要となり、このようなフラックスの使用はフラックスの殘留やフラックスの蒸気により電気、電子部品としての特性劣化の原因となる。更に Ag は酸化され易いため、その用途が限定され、高価な Au や Pd を必要とする場合も少なくない。(問題点を解決するための手段)

本発明はこれに鑑み種々検討の結果、Ag を節約する上記欠陥を解消した銀被覆電気材料を開発したもので、表面から厚さ 0.05 μ 以上の表層が Ni、Co 又はこれ等の合金からなる基材上に、Ag 又は Ag 合金を部分被覆し、露出する基材表面と部分被覆した Ag 又は Ag 合

Co の他に、Ni-Co、Ni-Fe、Ni-P、Ni-Co-P、Ni-Cr、Ni-B、Co-P、Co-P 等の合金を用いる。Ag 又は Ag 合金としては純 Ag の外に Ag-Cu、Ag-Zn、Ag-Au、Ag-Pd、Ag-Sb、Ag-Se 等の合金を用いる。また In、Sn、Zn、Pd 又はこれらの合金としては In-Sn、Sn-Pb、Zn-Sn、Pd-Ni、In-Zn、Zn-Cd 等の合金を用いる。

#### (作用)

基材の Ni、Co 又はこれらの合金からなる表層は、基材の腐食を防止し、基材上に被覆する Ag 又は Ag 合金層との拡散反応を抑制するバリアーとして働き、また In、Sn、Zn、Pd 又はこれらの合金からなる最外層は前記從来材料における不都合を解消するものである。即ち Ni、Co 又はこれらの合金からなる表層の表面に起る強固な酸化被覆の発生を Pd 又はその合金からなる最外層により緩和し難いもの

とし、In, Sn, Zn 又はその合金からなる最外層は軟質の薄い被覆層とし、半田付け等のろう付けや機械的圧着、例えばかじめなどによる電気的接続を大幅に改善する。更に In, Sn, Zn, Pd 等は Ag と合金化し、Ag 層の最大の欠陥である硫化を大幅に防止することができる耐硫化性の表面を形成する。

In, Sn, Zn, Pd 又はこれらの合金による最外層の上記効果は、厚さ 0.05 μ 以上の Ni, Co 又はこれらの合金からなる表層との組み合せにより発揮できるものである。即ち In, Sn, Zn, Pd は Cu 系材料と反応しやすく、Ni, Co 又はこれらの合金からなる表層の厚さが 0.05 μ 未満では上記反応を防止することができないためである。また In, Sn, Zn, Pd 又はこれらの合金からなる最外層の厚さを 0.01 ~ 1.0 μ としたのは厚さが 0.01 μ 未満では上記効果が得られず、厚さが 1.0 μ を越えると Ag 層に期待する Ag 本来の電気伝導性が得られなくなるためで、特に

0.02 ~ 0.5 μ の薄い被覆とすることが望ましい。

尚、Ni, Co 系、Ag 系、In, Sn, Zn, Pd 等の被覆は任意の方法で行なえよいが、特に電気メッキ法は共通して利用できるため実用的な方法であり、更に PVD、クラッド、溶接、化学メッキ等の方法も適宜使用することができる。

#### (実施例)

(1) 厚さ 0.25 mm、幅 15 mm の黄銅板 (Cu - 35% Zn) を基材とし、その全面に厚さ 12 μ の Ag メッキを施して Ag 層を形成した後、プレス成型により L 字形に折り曲げたものが小型スイッチ用接点に用いられている。このような接点において Ag を腐食するため、基材の全面に NiSO<sub>4</sub> 240 g/l, CoSO<sub>4</sub> 20 g/l, NiCl<sub>2</sub> 30 g/l, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 45 g/l からなる 45°C の温浴を用い、2.5 A/dm<sup>2</sup> の電流密度により Ni - 10% Co 合金を 0.8 μ の厚さに全面メッキして表層を形成し、その片面長手方

向に Ag を幅 4 mm、厚さ 1.8 μ のストライプ状にメッキして Ag 層を形成した。ストライプ状メッキにはテープシール法により、AgCN 45 g/l, KCN 40 g/l, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 g/l からなる 25°C の温浴を用い、2.5 A/dm<sup>2</sup> の電流密度で行なった。次にストライプ状の Ag 層と露出する Ni - 10% Co 合金メッキの表面に日進化成製の PNP - 80 浴 (pH 8.9, 温度 25°C) を用い、1.5 A/dm<sup>2</sup> の電流密度で Pd - 20% Ni 合金を 0.03 μ と 0.1 μ の厚さにメッキして最外層を形成し本発明電気材料を作成した。

(2) 実施例 (1) において、PNP - 80 浴に替えて SnSO<sub>4</sub> 50 g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 40 g/l、ニカワ 1.0 g/l からなる 15°C の浴を用い、5.0 A/dm<sup>2</sup> の電流密度で Sn を 0.15 μ の厚さにメッキして最外層を形成し本発明電気材料を作成した。

(3) 同様にして PNP - 80 浴に替えて Zn(CN)<sub>2</sub> 60 g/l, NaCH 40 g/l、

NaOH 80 g/l からなる 25°C の温浴を用い、2.5 A/dm<sup>2</sup> の電流密度で Zn を 0.05 μ と 0.10 μ の厚さにメッキして最外層を形成し本発明電気材料を作成した。

(4) 同様にして PNP - 80 浴に替えて In(OH)<sub>3</sub> 50 g/l, NaCH 150 g/l, αグルコース 20 g/l、NaOH 30 g/l からなる 25°C の温浴を用い、2.0 A/dm<sup>2</sup> の電流密度で Zn を 0.04 μ と 0.08 μ の厚さにメッキして最外層を形成し本発明電気材料を作成した。

尚比較のため実施例 (1) において、PNP - 80 浴による Pd - 20% Ni 合金メッキを省略して最外層を形成しない比較用電気材料及び PNP - 80 浴により Pd - 20% Ni 合金を 0.008 μ の厚さにメッキして最外層を形成した比較用電気材料、更に実施例 (2) において Sn を 0.008 μ の厚さにメッキして最外層を形成した比較用電気材料を作成した。

これ等電気材料を第 2 図に示すようにプレス成型により L 字形に折り曲げ、その端子部を電

気導体(5)に半田付け(6)により取付け。Ag層(3)を接点部とする小型スイッチを作成して使用された。専間ににおいて(1)は銅線からなる基材、(2)は表層、(4)はIn、Zn、Sn、Pd又はこれらの合金からなる最外層を示す。

これ等の接点材を各種評価するための劣化加速処理として、100°Cの大気中に1000時間放置した後、JEIDA-25に準じて40°CのHz S 3ppmの劣化気中に24時間暴露した。これについて常法より接点部にAgブループを50gの荷重で押し当て、100mA(DC)の電流を流して接触抵抗を測定した。また露出する表層についてMIL法に準じ共晶半田浴(235°C)の中に5秒間浸漬して半田濡れ面積を求めた。更に上記各電気材料についてAgのマイグレーションによる絶縁劣化障害を調べるために、それぞれ定性検紙上に12.0mmの間隔で対置し、45V(DC)の電圧を印加して温度40°C、湿度85%の恒温恒湿槽内に24時間保持し、検紙上のマ

イナス側からプラス側に向って黒色Agの成長する距離を比較した。これ等の結果を第1表に示す。

第1表

電極材料	最外層		接触抵抗 (mΩ)	半田濡 れ性 (%)	マイグレーション (mm)
	メッキ金属	メッキ 厚さ(μ)			
実施例(1)	Pb-20%Ni	0.03	12.1	90	5
	"	0.1	5.9	95	2
実施例(2)	Sn	0.15	10.0	90	4
	"	0.5	7.7	95	4
実施例(3)	Zn	0.05	15.6	80	6
	"	0.1	11.2	85	4
実施例(4)	In	0.04	9.4	88	6
	"	0.085	8.0	90	5
比較例(1)	-	-	>100	<10	12
	Pd-20%Ni	0.008	35.9	50	8
	Sn	0.008	58.0	40	8

第1表から明らかのように本発明電気材料(実施例(1)～(4))は何れも従来材料(比較例(1))と比較し、Ag層の耐酸化性と表層の半田付け性を大巾に向上し、貴金属としてのAgを節約し得ることが判る。またAgのマイグレーションによる絶縁劣化障害も、マ

イグレーションの速度が50%以下に低減していることが判る。このことはAg層レジンモールドして直流通回路に使用する場合に起り易い短絡障害を大巾に防止できることを示すものである。(5)第3図に示すDIP型レジンモールドIC用リードフレームにおいて、Ni<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub> 240g/l、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 30g/l、pH 3.0の45°Cの温浴を用い、3.5A/dm<sup>2</sup>の電流密度で全面Niメッキ(厚さ2.0μ)して表層を形成した後、半導体素子を搭載するタブ部(7)と、素子上の電極パッドとワイヤーボンドするインナーリード部(8)のワイヤーボンド部(図に示す点線内)にAgCN 45g/l、KCN 45g/l、KC<sub>2</sub>O 40g/l、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15g/lからなる25°Cの温浴を用い、2.5A/dm<sup>2</sup>の電流密度でAgをスポット状に部分メッキ(厚さ2.5μ)してAg層を形成し、更に日進化成製PNP-B0浴(pH 8.9、温湯25°C)を用い、全面(Ag表面と表層の露出面)にPd-20%Ni合金メッキを施し、素子上の電

極とインナーリード部(8)をワイヤーボンドした。その結果極めて良好であり、全く異常が認められなかった。またワイヤーのボンド強さをテストしたところ11.4gを示した。次にこれをレジンモールドした後、アウターリード部(9)に共晶半田を予備半田付けした。この半田付けにはハロゲン系の活性ラックスを用いることなく、非活性のロジンラックスにより良好な半田付けを行なうことができた。

比較のため最外層のPd-20%Ni合金メッキを省略したリードフレームを用い、同様にして素子搭載、ワイヤーボンドしたところ、ダイボンドとワイヤーボンドの加熱によりAg層部に部分的に黒点が発生し、ワイヤーボンドの強さも8.1gと低く、レジンモールド後のアウターリード部の予備半田付けには活性なラックスを必要とし、しかも半田濡れ面積は80%以下と低いものであった。

## 発明の効果

このように本発明によれば貴金属であるAg

を節約するも、電気材料としての優れた半田付け性や機械的電気接続における接続性を民間にわたり維持することができる顕著な効果を有するものである。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図(イ)、(ロ)は本発明電気材料の一例を示すもので、(イ)は平面図、(ロ)は断面図。第2図は本発明電気材料を用いた小型接点の一例を示す断面図。第3図はDIP型レジンモールドIC用リードフレームの一例を示す平面図。第4図(イ)、(ロ)は従来電気材料の一例を示すもので(イ)は平面図、(ロ)は断面図。第5図(イ)、(ロ)は従来電気材料の他の一例を示すもので、(イ)は平面図、(ロ)は断面図である。

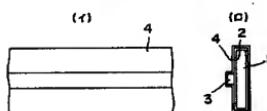
- 1, 1' … 基材
- 2, 2' … 表層
- 3, 3' … Ag 層
- 4 … 着外層

- 5 … 電体
- 6 … 半田付け部
- 7 … タブ部
- 8 … インナーリード
- 9 … アウターリード

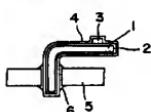
代理人 弁理士 黒浦 清



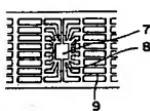
第1図



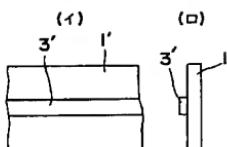
第2図



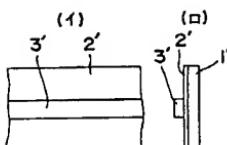
第3図



第4図



第5図



**PAT-NO:** JP361124597A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 61124597 A  
**TITLE:** SILVER-COATED ELECTRIC MATERIAL  
**PUBN-DATE:** June 12, 1986

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
SHIGA, SHOJI	
SUDA, HIDEO	
SHIBATA, NOBUYUKI	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE	N/A

**APPL-NO:** JP59245798

**APPL-DATE:** November 20, 1984

**INT-CL (IPC):** C25D007/00 , H01B001/02 ,  
H01B005/02

US-CL-CURRENT: 428/615

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To maintain the electrical connecting characteristic of an electric material over a long period of time by coating partially Ag (alloy) on a base material having a base material having a Ni

and Co surface layer and further coating In, Sn, Zn, Pd, etc. to a specific thickness on the such coating and the exposed surface of the base material.

CONSTITUTION: The Ag or Ag alloy is partially coated to a desired thickness on the surface of the base material 1 of the plate-shaped base material of which the surface layer 2 having  $\geq 0.05\mu$  thickness is formed of Ni, Co or the alloy thereof to form the Ag layer 3 on said surface. The In, Sn, Zn, Pd or the alloy thereof is coated to  $0.01\sim 1.0\mu$  thickness on the exposed surface layer 2 and Ag layer 3 to form the outermost layer 4. The excellent solderability as the electric material and the connecting characteristic in mechanical and electrical connection are thus maintained over a long period of time even if the amt. of the Ag to be used is economized.

COPYRIGHT: (C) 1986, JPO&Japio